

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/033115 A1

- (51) 国際特許分類: **B01D 53/68, B01J 20/20**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10614
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 11 日 (11.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-315405
2001 年 10 月 12 日 (12.10.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平野 八朗 (HIRANO, Hachiro) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 有馬 寿一 (ARIMA, Hisakazu) [JP/JP]; 〒804-8520 福岡県北九州市戸畑区牧山 5 丁目 1 番 1 号 旭硝子株式会社内 Fukuoka (JP). 森 要一 (MORI, Yoichi) [JP/JP]; 〒860-0037 熊本県熊本市西阿弥陀寺町 3 1 Kumamoto (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING HALOGEN-CONTAINING GAS

(54) 発明の名称: ハロゲン系ガスの除去方法

(57) Abstract: A method for removing a halogen-containing gas, which comprises contacting a halogen-containing gas generating at least one selected from the group consisting of HF, HCl, HBr and HI when contacted with water with granules comprising a solid base and a carbonaceous material in amounts of 60 to 99.9 mass % and 0.1 to 40 mass %, respectively, based on the total mass of the granules in the presence of water. The solid base is preferably sodium hydrogen carbonate, and the carbonaceous material is preferably an activated carbon having an average pore radius of 0.1 to 50 nm and a pore volume of 0.05 to 4 cm³/g. The method is advantageous in that the generation of heat by an adsorbent is suppressed, it exhibits an improved capability of treating a halogen-containing gas, the generation of odor by spent adsorbents and solid wastes is reduced, and the completion of a reaction can be easily judged.

(57) 要約:

吸着剤の発熱を抑制し、ハロゲン系ガスの処理能力が高く、使用済み吸着剤の臭気及び固形廃棄物の発生を低減し、反応の終了の確認容易なハロゲン系ガスの除去方法を提供する。水分によって HF、HCl、HBr 及び HI からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を生成するハロゲン系ガスを含有するガスと、造粒物の全質量に対して 60～99.9 質量%の固体塩基と 0.1～40 質量%の炭素質材料を含有する造粒物とを、水の存在下に接触させてハロゲン系ガスを除去する。なお、固体塩基としては、炭酸水素ナトリウムが好ましく、炭素質材料としては、平均細孔半径 0.1～50 nm、かつ、細孔容積 0.05～4 cm³/g の活性炭が好ましい。

WO 03/033115 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ハロゲン系ガスの除去方法

技術分野

本発明は、半導体の製造工程で発成するドライエッチング排ガスやCVD（化学気相蒸着）チャンバー排ガスやイオン注入排ガスやドーピング排ガス等のように、水分との反応によってHF（フッ化水素）、HCl（塩化水素）、HBr（臭化水素）やHI（ヨウ化水素）を生成するハロゲン系ガス（以下、本ハロゲン系ガスという）を除去する方法及びこれに用いる除去剤に関する。

背景技術

本ハロゲン系ガスを含有するドライエッチング排ガスや、 SiH_4 （シラン）ガスを主成分とするCVDチャンバーの排ガスや、 AsH_3 （アルシン）や PH_3 （ホスフィン）を主成分とするイオン注入やドーピングの排ガスには、 N_2 （窒素）ガス等のキャリアーガスと共に前記した主成分ガスと、これらが製造装置内で分解及び反応して生成した本ハロゲン系ガスや粒子等が含まれる。

従来より、これら本ハロゲン系ガスの処理方法は、熱分解法、吸着法、湿式吸収法に大別される方法が採用されている。熱分解法は燃焼式排ガス処理装置によって加熱又は燃焼して被処理ガスを分解するものであり、吸着法は活性炭やゼオライトを吸着剤として充填した乾式の処理方法であり、湿式吸収法は水、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ性溶液、酸化還元性溶液等の水溶液に本ハロゲン系ガスを吸収させる湿式処理方法である。

なかでも、設備の小型化、または、操作及び設備保守の簡便化のため、活性炭の吸着剤を充填物として使用した乾式による処理方法等が採用される場合が多い。しかし、被処理ガスの吸着熱による発火のおそれ、使用済み吸着剤から脱着する本ハロゲン系ガスの臭気による充填剤交換時の作業環境の悪化及び固形廃棄物の処理等が問題であり解決を求められていた。また充填物の入れ替え作業頻度低減のために、充填物の更なる吸着容量増加が要望されていた。特に使用頻度の高

い Cl_2 ガスや Cl_2 と BCl_3 （三塩化ホウ素）との混合ガスの場合の除害時にこれら問題が顕著であった。

ここで前記の本ハロゲン系ガスの除去方法以外に、化学反応を利用した方法があり、処理能力の向上が期待できる。例えば酸化マグネシウム（ MgO ）や炭酸水素ナトリウム（ NaHCO_3 ）を造粒物として使用した方法（特開昭61-61619、特開昭62-42727及び特開2002-143640）が開示されている。しかし開示された方法においては実際に使用するにあたって、被処理ガスである本ハロゲン系ガスが低濃度や高線速で処理される場合での性能の向上や、長寿命化のための反応率向上をより安価かつ安全で簡便な方法で達成することが求められている。また半導体製造設備においては装置一台に対して数種類のガスが使用されるので多種の本ハロゲン系ガスに単一の除去剤で対応できることが求められている。さらに、活性炭による吸着法を含めて反応の終点の予知が困難で、通常は破過した時に充填層出口のインジケータ薬剤の変色で事後的に確認していた。あるいは充填層の重量増加を測定して寿命を予測しているが被処理ガスの組成によって反応後の重量は変動するので正確な予測が困難であった。

本発明は、上記の問題に鑑み、本ハロゲン系ガスの処理能力が高く、吸着剤の発火を抑制し、使用済み吸着剤の臭気及び固形廃棄物の発生を低減し、除去剤の寿命の予測を容易にした、本ハロゲン系ガスの除去方法及びこれに用いる除去剤を提供し半導体製造工程等の改善を図ることを課題とする。

発明の開示

この課題解決において、発明者らは、水分によって HF 、 HCl 、 HBr 及び HI からなる群より選ばれる少なくとも1種を生成するハロゲン系ガスを含有するガスと、造粒物の全質量に対して60～99.9質量%の固体塩基と0.1～40質量%の炭素質材料を含有する造粒物（以下、本造粒物という）とを、水の存在下に接触させてハロゲン系ガスを除去するハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

本発明は、固体塩基を基材として使用することにより、吸着でなく、より高容量の処理が可能となる中和反応によって本ハロゲン系ガスを除去することで処理

容量を大幅に増加することができ、新たな設備や充填物や金属の付加無しに、本ハロゲン系ガスから生成するHF、HCl、HBrやHI等の酸性ガスを被処理ガスから安定かつ効果的に除去できる。中和反応を用いた除去方法（以下、中和反応法という）においては単に固体塩基を使用するのみでは本ハロゲン系ガスがCl₂、Br₂及びI₂である場合においては、次亜ハロゲン塩の生成によって中和反応が阻害され処理容量が低下していた。これを解消するために従来開示されている中和反応法の技術的範囲においては酸性ガスを被処理ガスに添加したり重金属を添加したりする複数の方法が提案されている（US 2002/0068032 A1）。本発明においては、これら最近新たに開示された方法に比較しても、さらに容易に、すなわち被処理ガスの組成調整することなく、他の充填剤層を加えることなく、廃棄にあたって支障があったり高価であったりする金属を使用することなく、この次亜ハロゲン塩の蓄積を一剤で容易かつ安価に回避することができる。

さらに本ハロゲン系ガスからHF、HCl、HBrやHI等の酸性ガスを生成するのに必要な水分を存在させるという課題を、新たな設備や充填物の付加無しに対応可能とした。すなわち、本造粒物の中和によって水が生成する固体塩基、例えば、炭酸水素ナトリウムや炭酸水素カリウム等を選定することにより、解決できることも新規に見出した。またこの際、使用する活性炭の消費が効果的に行われることで、失色で本造粒物の寿命をモニタリングできることを新規に見出した。

一方、SiF₄（四フッ化ケイ素）、SiH₂Cl₂（ジクロロシラン）、SiCl₄（四塩化ケイ素）、AsCl₃（三塩化ヒ素）、PCl₃（三塩化リン）、BF₃（三フッ化ホウ素）、BCl₃、BBr₃（三臭化ホウ素）、WF₆（六フッ化タングステン）、ClF₃（三フッ化塩素）、COF₂（フッ化カルボニル）等の加水分解によってHF（フッ化水素）、HCl（塩化水素）及びHBr（臭化水素）からなる群より選ばれる少なくとも1種を生成する本ハロゲン系ガスの処理においても本造粒物の単品で対応できる。この他水分によって加水分解が進行するCOCl₂（ホスゲン）等も前文に例示のガスに比較して除去性能は低下するものの除去可能である。

これら加水分解する本ハロゲン系ガスの処理は、本造粒物の固体塩基として中和によって水が生成する固体塩基を選定することにより、新たな設備や充填物の付加無しに実現できることを新規に見出した。また本造粒物は、それに含有される活性炭の比表面積と細孔容積の作用によって加水分解が加速されることにより高性能な除去剤となっている。また、本ハロゲン系ガスの本造粒物による除去は、固体塩基がHF、HCl、HBrやHI等の酸性ガスを中和反応で効率よく除去できるので、HF、HCl、HBrやHI等の酸性ガスとの共存下においても、吸着で除去する活性炭に比較して、効果的に実施できる。

さらに本造粒物は嵩密度が高く除害装置のカラムへの充填質量を大きくできるので処理能力を高くできる利点がある。従来使用されている活性炭は0.4から0.6 g/cm³であるのに対し、本造粒物は充填密度は0.7 g/cm³以上、好ましくは0.8 g/cm³以上で、さらに好ましくは0.9 g/cm³以上であり、単位容積あたりの充填密度が高く、本ハロゲン系ガスの処理量が大きい。

本造粒物の硬度が、前記造粒物は、粒子径1.0 mm以上1.5 mm未満の造粒物の平均硬度が0.5 N以上、または、粒子径1.5 mm以上2.0 mm未満の造粒物の平均硬度が1 N以上、または、粒子径2.0 mm以上の造粒物の平均硬度が5 N以上である場合は、ここで充填層としたときに粉化が抑制され好適である。

また半導体の製造工程において除害設備で充填層としたときに、本ハロゲン系ガスの除去性能をより向上させるためには、粒子径が4 mm以下の造粒品が質量基準で90%以上、かつ粒子径が1.0 mm以下の造粒品が質量基準で10%以下とすると、充填層の構造が均一となり、より高い除去性能が達成される。

以上の新規の発明を複合して、従来は困難又は高コストであった各課題を解決し、長寿命化、低コスト化、設備のコンパクト化、既設設備の転用、メンテナンスや除害後の副生成物の処理の容易化、吸着熱に起因する発熱の低減による安全化、除去薬剤の寿命の予測の容易化等を、わずか一剤で実現する飛躍的に優れた本ハロゲン系ガスの除去方法および本ハロゲン系ガスの処理剤の提供が達成できた。本発明は設備の稼働率を高く維持し多種のガスを使用する必要のある、半導

体製造設備の能力を向上し半導体の生産改善に大きく寄与できる。

また本造粒物は他の除去薬剤と併用しても良い。例えば活性炭や炭酸水素ナトリウムの造粒物と混合及び／又は層に分けて除害装置のカラムに充填して使用できる。例えば塩化水素が本ハロゲン系ガスの大部分である場合は炭酸水素ナトリウムの造粒物の充填層を本ハロゲン系ガスの上流に配して、本造粒物の充填層を下流に配すると好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明では、本ハロゲン系ガス、すなわち、半導体の製造工程で発成するドライエッチング排ガスやCVDチャンバー排ガスやイオン注入排ガスやドーピング排ガス等の水分によってHF、HCl、HBr、またはHIを生成するハロゲン系ガスを除去する。より具体的には、本造粒物が対象とする被処理ガスは、本ハロゲン系ガス以外のハロゲン系ガスを含んでもよい。

本発明では、本ハロゲン系ガスの温度が0℃～100℃であると、効率的に除去処理できるので好ましい。本ハロゲン系ガスの温度が0℃より低いと、本造粒物と本ハロゲン系ガスとの反応速度が低下するので好ましくない。また、本ハロゲン系ガスの温度が100℃以下であれば、充填塔等の設備を高価な耐熱材料又は構造とする必要がなく、操作及び設備等を簡略化できる。

本発明では、固体塩基として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の、炭酸水素塩、炭酸塩、酸化物及び水酸化物からなる群より選ばれる1種が使用できる。炭酸水素塩としては、炭酸水素ナトリウム又は炭酸水素カリウムが挙げられ、炭酸塩としては炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、炭酸カリウム又は塩基性炭酸マグネシウム（ヒドロキシ炭酸マグネシウム）が挙げられ、酸化物としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウムが、水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム又は水酸化マグネシウムが挙げられる。その他の固体塩基としては、ケイ酸ナトリウム、ソーダ石灰、トリポリリン酸ナトリウム又はクエン酸ナトリウムが挙げられる。ここで、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウムについては、天然又は合成に拘わらず、さらに、炭酸ナトリウムについては軽質（軽灰）、重質（重灰）に拘わらず使用できる。

炭酸水素塩のうち炭酸水素ナトリウムは、吸湿性が無く、造粒物の製造及び保存が容易で、大量かつ安価に入手できる等工業的な製造原料として適しており特に好ましい。一方、ナトリウム塩の使用が好ましくない場合は KHCO_3 （炭酸水素カリウム）の使用が好ましい。

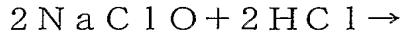
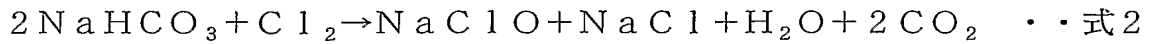
本造粒物中の炭素質材料の含有量は0.1～40質量％が好ましい。本造粒物中の炭素質材料の含有量が0.1質量％未満であると、炭素質材料を含有する後述の効果が得られないため好ましくなく、また、含有量が40質量％超であると、本造粒物の硬度（圧縮強度）が低下し、崩壊しやすくなるため好ましくない。本造粒物中の炭素質材料の含有量は0.1～20質量％が特に好ましい。

本発明では、本ハロゲン系ガスが Cl_2 、 Br_2 及び I_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するハロゲン系ガスの場合、本造粒物中に炭素質材料を含有することにより、水分の存在下で、固体塩基とハロゲンとの反応性が向上し、同量の固体塩基を使用した場合においてもより多量のハロゲン系ガスに使用できる。この機構は、以下のとおり説明できる。

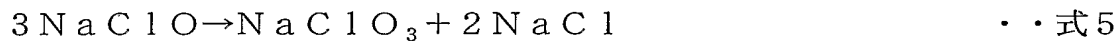
本発明において、本造粒物中の炭素質材料は、水及び Cl_2 、 Br_2 及び I_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種のハロゲン元素と反応することにより固体塩基とハロゲン元素との反応を促進するものと考えられる。以下、推定される反応機構をハロゲンに Cl_2 、固体塩基に炭酸水素ナトリウムを使用した場合について説明する。

本造粒物中の炭素質材料は、水分の存在下で、 Cl_2 と反応し、塩化水素（ HCl ）を発生する（式1）。一方、炭酸水素ナトリウム（ NaHCO_3 ）と Cl_2 が反応するときには、まず、式2により次亜塩素酸ナトリウム（ NaClO ）と塩化ナトリウム（ NaCl ）が生成すると考えられる。このとき、式2を右辺に進行させるには右辺の次亜塩素酸ナトリウムを極力少なくする必要があり、そのためには生成した次亜塩素酸ナトリウムが逐次分解される必要がある。すなわち、次亜塩素酸ナトリウムの分解がこの反応全体の律速となると本発明者らは推測している。式1で発生する塩化水素は式2の右辺の次亜塩素酸ナトリウムの分解を促進するものと考えられる（式3）。





次亜塩素酸ナトリウムの分解としては他に式4（自然分解）、式5（自然分解の副反応）があり、また途中で生成するHClOも酸性では分解（式6）する。本発明では式5により速やかに次亜塩素酸ナトリウムが分解され、全体としては主に式7でCl₂が除去されると発明者らは推測している。ハロゲンがBr₂又はI₂の場合も同様に次亜ハロゲン酸塩が生成し、その分解をハロゲン化水素が促進しているものと考えられる。



またHClはNaHCO₃とも反応（式8）することとなるため、HFやHClやHBr等の酸性ガス及び／又は水分によって、HF、HCl及びHBrからなる群より選ばれる少なくとも1種を生成する、ハロゲン系ガスの除去もできる。さらに、式1で生成した次亜塩素酸ナトリウムを分解する塩化水素は、式8で消費されるためHFやHClやHBr等の酸性ガス及び／又は水分によって、HF、HCl及びHBrからなる群より選ばれる少なくとも1種を生成する、ハロゲン系ガスの混合ガスを、本ハロゲン系ガスとする場合も、本造粒物はさらに好適に使用できる。



なお、式1の反応が開始されるにあたり水分が必要であるが、この水分は、被処理ガス中に混入した空気中の水分や本造粒物に付着した僅かな量で充分である。この後、水分は本造粒物の反応生成物として供給される（式2、式3）。

本発明において、炭素質材料としては、活性炭、木炭、骨炭、グラファイト、カーボンブラック、コークス、石炭、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンマイクロコイル、ガラス状カーボン等が挙げられる。

炭素質材料は、活性炭であることが特に好ましい。本発明においては、原料、賦活方法、添着、担持の有無等の違い等で使用できる活性炭が限定されるわけではなく、どのような活性炭であっても本発明に使用できる。また、アルカリや金属酸化物等を添着したものやパラジウム等の触媒を担持した活性炭の他、水分を含浸させた活性炭であっても本質的には何ら問題なく本発明に使用できる。

炭素質材料が活性炭である場合は、本造粒物の細孔構造を最適に調整でき、本造粒物の反応性を向上させることができる。本造粒物に使用する活性炭は、平均細孔半径 $0.1 \sim 50 \text{ nm}$ 、かつ、細孔容積 $0.1 \sim 4 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが好ましい。活性炭の平均細孔半径及び細孔容積が上記の値より小さいと、本ハロゲン系ガスが本造粒物の深部にまで浸透しにくいことから好ましくなく、また、平均細孔半径及び細孔容積が上記の値より大きいと、本造粒物の機械的強度が低下し、成型時に細孔が潰れやすくなるため好ましくない。活性炭は、平均細孔半径 $0.2 \sim 50 \text{ nm}$ 、かつ、細孔容積 $0.1 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ が特に好ましい。

なお、本明細書において、平均細孔半径は、ガス吸着細孔分布測定装置を使用して窒素吸着法により細孔容積を測定し、全細孔容積を 100% として累積曲線を求めたとき、その累積細孔容積が 50% となる点の細孔半径 (nm) のことをいう。

本造粒物は、無機酸化物よりなる多孔質体（以下、単に多孔質体という）を $0.1 \sim 10$ 質量% 含有することができる。

本造粒物に多孔質体を配合することにより、本ハロゲン系ガス及び上記反応式で生成したハロゲン化水素ガスを本造粒物の内部まで誘導して本造粒物内部全体で、固体塩基と反応させることができる。多孔質体の含有量が 0.1 質量% に満たない場合は、その添加効果が充分発現しないおそれがあるため好ましくなく、含有量が 10 質量% を超える場合は、本造粒物の硬度が低下するおそれがあるため好ましくない。

多孔質体は、平均細孔半径 $0.1 \sim 50 \text{ nm}$ 、かつ、細孔容積 $0.05 \sim 4 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが好ましい。多孔質体は、本ハロゲン系ガス及び上記反応式で生成したハロゲン化水素ガスを本造粒物の深部にまで到達させ、また本造粒物が反応するための比表面積を増加させる。これにより、本造粒物中の固体塩基

と、本ハロゲン系ガス及び上記反応式で生成したハロゲン化水素ガスとの反応速度及び反応効率が向上する。多孔質体の平均細孔半径及び細孔容積が上記の値より小さいと、ガスの拡散が不十分となり反応速度及び反応効率が低下することから好ましくない。また、平均細孔半径及び細孔容積が上記の値より大きいと、本造粒物の硬度が低下し粉化しやすくなるため好ましくない。多孔質体は、平均細孔半径 $0.2 \sim 50 \text{ nm}$ 、かつ、細孔容積 $0.1 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが特に好ましい。

また、本造粒物に粘土を配合すること、粘土が層状構造であることから本造粒物中に間隙を有し、多孔質体と同様にガスを本造粒物の内部まで誘導しやすくなるため好ましい。

粘土の含有量が 0.1 質量%未満であると、効果の向上が見られないことから好ましくなく、含有量が 10 質量%超であると、本造粒物の硬度が低下するため好ましくない。多孔質体と粘土を併用する場合はその合計量が 10 質量%以下であることが好ましい。

本造粒物中の固体塩基と多孔質体又は粘土との比率は、対象とするハロゲン系ガスの組成、濃度、圧力、温度、所要処理時間等により最適化される。本ハロゲン系ガスの濃度、圧力及び温度が低い場合、本造粒物と本ハロゲン系ガスとの接触時間が短い場合は多孔質体の含量を増加することが好ましい。

多孔質体としては、天然又は合成のゼオライト、シリカゲル、アルミナ、多孔質ガラス、ケイソウ土、多孔質セラミックス等が挙げられる。また、粘土としては、活性白土、酸性白土、パーライト、クリソタイルやベントナイト等の層状ケイ酸塩、セピオライト、パリゴルスカイト、アロフェン、イモゴライト、アンチゴライトの酸処理生成物、合成層状化合物等が挙げられる。多孔質体としては、シリカゲル、天然又は合成のゼオライトが、また、粘土としては、活性白土、ベントナイトが工業的に安価に入手しやすいことから特に好ましい。

本発明において、固体塩基及び炭素質材料は、一次粒子の平均粒子径が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。多孔質体及び粘土を用いる場合は、同様に、これらの一次粒子の平均粒子径が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。一次粒子の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満であると、流動性がよくなく、ハンドリング等の取扱

いが難しくなるので好ましくない。また、一次粒子の平均粒子径が $500\mu\text{m}$ 超であると、固体塩基と炭素質材料、多孔質体及び粘土の造粒物内での均一な混合が困難となり、さらに、工業的な造粒物の製造が困難であり、コスト的に高くなるので好ましくない。なお、一次粒子とは固体塩基の単結晶、炭素質材料の粉末、多孔質体の粉末、粘土の粉末をいう。

本明細書において、粉末、造粒物のように、平均粒子径 $70\mu\text{m}$ 以上のものについて、平均粒子径とは、篩分け法においては各篩と最下部の受け皿の上に残量した質量を測定して、その全質量を 100% として累積曲線を作成し、その累積質量が 50% となる点の粒子径をいう。一方、平均粒子径 $70\mu\text{m}$ 未満のものについて、平均粒子径とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置により測定し、全体積を 100% として累積曲線を求めたときには、その累積体積が 50% となる点の粒子径を平均粒子径をいう。

本造粒物の平均粒子径は $0.5\sim 20\text{mm}$ であることが好ましい。これにより、新たな設備を導入することなく、従来から使用されている活性炭やゼオライト等用の充填式の設備をそのまま使用することができる。本造粒物の平均粒子径が 0.5mm 未満であると、被処理ガスである本ハロゲン系ガスが本造粒物の充填層を通過するための圧力損失が高くなるために減圧ポンプ等の吸引設備の増強が必要となったり所要電力が増加するため好ましくない。また、平均粒子径が 20mm 超であると、本ハロゲン系ガスと本造粒物の外表面との接触部分の面積が低下し本造粒物の本ハロゲン系ガスの除去性能が低下するため好ましくない。本造粒物の平均粒子径は $0.5\sim 10\text{mm}$ が特に好ましい。また半導体の製造工程において除害設備で充填層としたときに、本ハロゲン系ガスの除去性能をより向上させるために、粒子径が 4mm 以下の造粒品が質量基準で 90% 以上、かつ粒子径が 1.0mm 以下の造粒品が質量基準で 10% 以下とすると、充填層の構造が均一となり、より高い除去性能が達成される。これは充填層の構造が均一となると理論段数が向上するためである。粒子径が 4mm 以下の造粒品が質量基準で 90% 以下であると、充填層の充填構造が不均一となるのみならず、大きな造粒物は内部まで本ハロゲン系ガスが浸透しづらく、本造粒物の反応率が低下する。また粒子径が 1.0mm 以下の造粒品が質量基準で 10% 以上であると、小粒子が

1 1

他の粒子の間隙に入り込み、充填層の充填構造が不均一となりガスの均一な流れを阻害するため、本造粒物の反応率が低下する。

本発明では、本造粒物中の固体塩基の含有量は60～99.9質量%である。含有量が60質量%未満であると、本ハロゲン系ガスの処理容量が低下するため好ましくない。

本造粒物にはバインダーを混合することができる。バインダーには、ケイ酸ナトリウム、CMC（カルボキシメチルセルロース）又はPVA（ポリビニルアルコール）等の公知のものから本ハロゲン系ガスの組成により適宜選択できる。

バインダーの混合量は本造粒物の全質量に対して0.01～10質量%が好ましい。バインダーの混合量が0.01質量%未満であると、バインダーによる硬度向上の効果がみられないバインダーを使用する意味がなくなり、混合量が10質量%超であると、固体塩基の量が低下するため好ましくない。

本造粒物では固体塩基と炭素質材料の合計量が80質量%以上であることが好ましい。本造粒物中において、固体塩基と炭素質材料の合計量が80質量%未満であると、ハロゲン系ガス除去剤としてのガス処理容量が低下し除去剤充填層の入れ替え頻度が高くなるので好ましくない。固体塩基と炭素質材料の合計量は85質量%以上であることが特に好ましい。

本造粒物は、乾式法又は湿式法のいずれの方法でも得ることができる。また、造粒方法としては、圧縮成形法、転動式造粒法、攪拌式造粒法、押し出し式成型法、スプレードライ法、流動層法等の方法が挙げられる。打錠成型法又はロールプレス法等による乾式の圧縮成形法は、乾燥工程が不要である等工程が簡略なため工業的な生産に有利であり、バインダーなしで硬度の高い本造粒物を得ることができ、固体塩基と炭素質材料の合計量を増加できること及び本ハロゲン系ガスによりバインダーが劣化することによる本造粒物粒子の強度低下の懸念が無いことから好ましい。この場合の本造粒物の粒度分布と平均粒子径の調節方法として、乾式圧縮成形機で成形後、粗砕し、篩い分ける工程が採用できる。また、本造粒物を得る他の方法として、固体塩基と炭素質材料、また必要に応じて多孔質体と水溶性バインダーのCMC等と水を混練した後に、ペレタイザー等の湿式の押し出し式成型機で成形し、その後、乾燥して篩い分けで粒度分布と平均粒子径を

1 2

調整する方法も挙げられる。また、ペレタイザーで成型した後にマルメライザー等の転動式造粒機で球状にすることにより、本造粒物の磨耗部分（例えば飛び出た出っ張り個所など本造粒物から欠け落ちやすい部分）の発生を抑制し、かつ、充填層に充填したときの密度を上げることもできる。これは篩い分けを複数回実施することによっても達成される。複数回の篩い分けは本造粒物の粒度分布を狭くし充填層としたときの充填構造を均一化でき充填層の理論段数を向上させ本ハロゲン系ガスの処理能力をさらに向上させることができるので好ましい。

本造粒物の強度評価方法として硬度を用いる。硬度とは、一個の粒子を上方より垂直に力をかけて圧縮して破壊するときの力である。この硬度は同じ材料であっても粒子径によって左右されるために粒子を篩い分け等によって揃えてから測定する必要がある。本造粒物が平均粒子径で0.5～2.0 mmである場合は、その各粒子を篩によって0.5 mmより順次0.5 mmずつ大きくして篩い分ける。例えば、平均粒子径1.5 mm以上2.0 mm未満の粒子については、目開き1.5 mmの篩と目開き2.0 mmの篩を使用して篩分け、1.5 mm篩上かつ2.0 mm篩下の粒子を20個採取し、各粒子の硬度を測定してその平均値を粒子強度の評価基準として採用する。

本造粒物の硬度は、粒子径0.5 mm以上1.0 mm未満の造粒物の平均硬度が0.1 N以上、または、粒子径1.0 mm以上1.5 mm未満の造粒物の平均硬度が0.5 N以上、または、粒子径1.5 mm以上2.0 mm未満の造粒物の平均硬度が1 N以上、または、粒子径2.0 mm以上の造粒物の平均硬度が5 N以上であることが好ましい。上記の粒子径範囲の全てにおいて、それぞれ上記に掲げる平均硬度以上の値を有する場合は、さらにより好ましい。

本造粒物を、充填層として使用する場合には、本造粒物の粒子の硬度が低いと、充填時や反応時に粉化して、配管に堆積したり、目皿を詰めたり、減圧ポンプに吸引されたり、被処理ガスが充填層を通過するときの圧力損失を上昇させたりする等、除害操作に支障を与えるため造粒物の硬度は高くすることが好ましい。

本造粒物中の固体塩基が炭酸水素ナトリウム又は炭酸水素カリウムの場合、それら自身が水溶性であり、また、本ハロゲン系ガスとの反応物も多くは水溶性の塩となる。水溶性の塩を生成する場合は、本ハロゲン系ガスを除害した後、炭素

1 3

質材料、多孔質体以外のほとんどは、水に溶けるため固形廃棄物を大幅に減少できるので好ましい。また、造粒物を水に溶解したときに濾過することで炭素質材料及び多孔質体を回収でき、必要に応じて再利用が可能となり資源のリサイクルに役立てることができる。

本造粒物中の固体塩基は、ハロゲン単体又はハロゲン化合物と反応して揮発性のない塩を生成するため、充填物の交換のときには、活性炭のみでの吸着による除害操作の場合のようにハロゲン単体又はハロゲン化合物が脱離して、ハロゲン臭気を発生することがない。このため充填物の入れ替え作業時の作業環境が大幅に改善するので、作業者の労働安全上好ましいばかりでなく、作業場に設置する除害設備を小型化できる。また、固体塩基が炭酸水素塩の場合、炭酸水素ナトリウムが消火剤に使用されているように炭酸水素塩には消火性があり、さらに一般的に炭酸水素塩の中和反応は吸熱反応のため、活性炭による吸着操作に比較して発火の危険性が無いという非常に大きな利点を有している。

また本造粒物では含有する活性炭の消費が効果的に行われることで、本ハロゲン系ガスとの反応が進むと失色するので、本造粒物の外観は黒色から失色し白色や灰色や茶色となる。色相は使用する被処理ガスによって異なるが、外観色の変化で寿命を予測できる大きな利点を有している。特に充填層として使用するときには失色部分が本ハロゲン系ガスの流入部分から下流方向に次第に拡大していくので、充填層の寿命の予測が従来の充填剤を用いる本ハロゲン系ガスの除去方法と比較して極めて容易となる。これも従来の本ハロゲン系ガスの除去剤には無かった特徴であり、半導体製造において本ハロゲン系ガスの除害設備の充填層の管理を簡便かつ信頼性の高いものとできる。

また、本造粒物はドライエッチング、CVD等の排ガス及び各種プロセスのハロゲン系ガスの除去だけに限定されるものではなく、防毒マスクの吸収管等にも好適に使用できる。

実施例

本例において、硬度は、藤原製作所製の木屋式デジタル硬度計KHT-20型を使用して測定した。また、硬度は、粒子の大きさにより異なるため篩分けして粒

1 4

子径を揃えたものについて測定した。

平均粒子径については、平均粒子径 $70\text{ }\mu\text{m}$ 未満のものについては、日機装社製のマイクロトラック FRA 9 2 2 0 を使用し、平均粒子径 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものは篩い分けで測定した。また、平均細孔半径、細孔容積は、アムコ社製の自動表面積測定装置（商品名：ソープトマチック 1 9 9 0）を使用して測定した。

〔例 1〕

一次粒子の平均粒子径が $95\text{ }\mu\text{m}$ の食品添加物用炭酸水素ナトリウムの粉末（旭硝子株式会社製）を 10 kg 使用し、これに平均粒子径 $43\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔半径 1.25 nm 、細孔容積 $0.63\text{ cm}^3/\text{g}$ の活性炭（武田薬品工業株式会社製、商品名：活性炭白鷺 C） 300 g を均一に混合し、ロールプレス式圧縮成形機（ターボ工業株式会社製、商品名：ローラーコンパクター WP 型、ロール外径： 230 mm 、ロール長： 80 mm ）を使用して線圧 36.8 kN/cm で圧縮成形し、フレーク状の炭酸水素ナトリウム及び活性炭の混合物の成形体を得た。得られたフレーク状の成形体をロール式架砕造粒機（日本グラニュレーター株式会社製、商品名：架砕ロールグラニュレーター GRN-2521 型）により粗粉碎して整粒した。架砕機は二段に設置し、一段目の回転歯のピッチは 14 mm で二段目は 4 mm とした。次に、整粒された粒子を、内径 200 mm の金網ステンレス製の標準篩で目開き 1.0 mm と 2.8 mm を二段にセットして手で篩い分け、 1.0 mm と 2.8 mm の篩の間（ 1.0 mm の篩の上）の粒子を採取し本造粒物 1 kg を得た。

次に、内径 200 mm の金網ステンレス製の標準篩で目開き 5.60 mm 、 4.75 mm 、 4.00 mm 、 2.80 mm 、 2.00 mm 、 1.00 mm のものを重ね合わせ、最下部に底皿を設置した上に、造粒物 100 g を注いだ。次いでロータップシェーカー式篩振とう機（株式会社飯田製作所製、商品名：I I D A S I E V E S H A K E R、振とう数 290 回転/分、打数 165 回/分）により 10 分間振とうさせた後、各標準篩と底皿の上の本造粒物の残渣の質量を測定し、各目開きに対する通過質量の累計をグラフ化して、通過質量の累計が 50% となる粒子径を平均粒子径とした。本造粒物の平均粒子径は 2.3 mm であった。粒子径が 4 mm 以下の造粒品が質量基準で 100% 、粒子径が 1.0 mm 以下

の造粒品が質量基準で19.9%であった。

造粒物の硬度は、前述の硬度測定法により測定した。すなわち得られた平均粒子径2.3mmの造粒物を0.5mm、1.0mm、1.5mm、2.0mm、2.5mmの目開きの篩で篩分け、各粒度の硬度を20個測定し平均値を求めたところ、0.5～1.0mmの間の粒子の平均硬度が0.6N、1.0～1.5mmが4N、1.5～2.0mmが9N、2.0mm以上が18Nであった。

次に、底面が通気性ガラス板で内径51mm、長さ600mmのガラス製反応管に充填物として前記造粒物を500g充填した。充填高さは292mmで充填容積は596cm³で、充填密度で0.84g/cm³であった。ここに標準状態（0℃、0.10MPa）で、流量が毎分250cm³、組成がCl₂20体積%、N₂80体積%のガスを、温度25℃にて、常圧下で底部から注入した。

処理後のガスの濃度を観測するために、電気化学計器株式会社製の隔膜電極式塩素ガス検出器を使用した。検出範囲は0～3体積ppmで検出下限界は0.01体積ppmでガス濃度の変化を連続的に数値で確認できる。ガス処理開始直後のCl₂は0.01体積ppm以下であった。

処理開始から506分経過後に処理後のガス中のCl₂濃度が上昇して塩素ガス検出器が作動した。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず塩素臭気の発生はほとんどなかった。また、この充填物を水に溶解したところ活性炭以外は溶解し、これを濾過分離することにより固形廃棄物を削減できた。また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、充填層のガラス壁外部の温度測定したところ最高温度は37℃、最低温度は22℃であり後述の比較例と比べ大幅に低かった。温度はガス下流側が最も高く、ガス上流側が最も低かった。また、その最高温度、最低温度の個所は反応が進むに従い共にガス下流側に移動していった。この傾向は以下の例に共通であった。さらに処理後のガスの一酸化炭素濃度をガス検知管（ガステック社製、商品名：一酸化炭素用ガス検知管No. 1L、吸引量100ml当りの検知範囲は2.5～2000体積ppm）を使用して、100mlのガスを吸引したときの一酸化炭素濃度は200体積ppmであった。この結果は前述した式1の反応が起きていることを裏付けている。また以下の例7まで含めて装置の外気温は、25～26℃であった。

16

さらに、本造粒物は反応が進行するにつれて、被処理ガスの上流側から次第に黒色から茶色に変色し、変色が下流から3 cmに達したときにガス検知器が作動し反応の終了が目視でも確認できた。これから本造粒物では反応終了が目視で予測できることが分かる。

〔例2〕

例1において、造粒物を製造する際に、平均粒子径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔半径 0.2 nm 、細孔容積 $0.45\text{ cm}^3/\text{g}$ のA型ゼオライト（日本ビルダー社製） 500 g を添加した以外は、例1と同様にして試験を行った。本造粒物の平均粒子径は 2.2 mm であった。粒子径が 4 mm 以下の造粒品が質量基準で 100% 、粒子径が 1.0 mm 以下の造粒品が質量基準で 19.1% であった。充填高さは 288 mm で充填容積は 588 cm^3 で、充填密度で $0.85\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。例1と同様に造粒物の粒子強度を測定したところ $0.5\sim 1.0\text{ mm}$ の間の粒子の平均硬度が 1 N 、 $1.0\sim 1.5\text{ mm}$ が 9 N 、 $1.5\sim 2.0\text{ mm}$ が 14 N 、 2.0 mm 以上が 24 N であった。例1と同様にして、流出ガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、 Cl_2 濃度は 0.01 体積ppm以下であった。

処理開始から546分経過後に処理後のガス中の Cl_2 濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず塩素臭気の発生はなかった。また、この充填物を水に溶解したところ活性炭、ゼオライト以外は溶解し、これを濾過分離することにより固形廃棄物を削減できた。また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度は 34°C 、最低温度は 22°C であった。

さらに、本造粒物は反応が進行するにつれて、被処理ガスの上流側から次第に茶色に変色し、変色が下流から2 cmに達したときにガス検知器が作動し反応の終了が目視でも予測できた。

〔例3〕

例2において、A型ゼオライトの代わりに平均粒子径 $17\text{ }\mu\text{m}$ のNa型ベントナイト（クニミネ工業株式会社製、商品名：クニゲルV1）を使用した以外は、例2と同様にして試験を行った。本造粒物の平均粒子径は 2.4 mm であった。粒

粒子径が4 mm以下の造粒品が質量基準で100%、粒子径が1.0 mm以下の造粒品が質量基準で16.1%であった。充填高さは289 mmで、充填容積は590 cm³で、充填密度で0.85 g/cm³であった。例1と同様に造粒物の粒子強度を測定したところ0.5～1.0 mmの間の粒子の平均硬度が0.4 N、1.0～1.5 mmが4 N、1.5～2.0 mmが13 N、2.0 mm以上が18 Nであった。例1と同様にして、流出ガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、Cl₂濃度は0.01体積ppm以下であった。

処理開始から512分経過後に処理後のガス中のCl₂濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず塩素臭気の発生はなかった。また、この充填物を水に溶解したところ活性炭、ベントナイト以外は溶解し、これを濾過分離することにより固形廃棄物を削減できた。また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度は36℃、最低温度は23℃であった。

さらに、本造粒物は反応が進行するにつれて、被処理ガスの上流側から次第に茶色に変色し、変色が下流から2 cmに達したときにガス検知器が作動し反応の終了が目視でも予測できた。

〔例4（比較例）〕

例1において、造粒物を炭酸水素ナトリウムのみに変えた以外は、例1と同様にして試験を行った。本造粒物の平均粒子径は2.1 mmであった。粒子径が4 mm以下の造粒品が質量基準で100%、粒子径が1.0 mm以下の造粒品が質量基準で21.1%であった。充填高さは260 mmで充填容積は531 cm³で、充填密度で0.94 g/cm³であった。例1と同様にして、流出ガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、Cl₂濃度は0.01体積ppm以下であった。

処理開始から5分経過後に処理後のガス中のCl₂濃度が上昇して塩素ガス検出器が作動した。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず、塩素臭気に関しては例1よりは強かったが後述の例5よりは大幅に弱かった。また、この充填物を水に溶解したところほとんどが溶解した。混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度25℃、最低温度20℃であった。

18

さらに、この造粒物の外観は白色のままであり、外観色からは反応の終了は確認できず、この造粒物の寿命の予測は目視ではできなかった。

〔例5（比較例）〕

例1の造粒物の代わりに、添着活性炭（武田薬品工業株式会社製、商品名：粒状白鷺XRC）を使用した以外は、例1と同様に試験を行った。平均粒子径は1.4 mmで、粒子径が4 mm以下の粒子が質量基準で100%、粒子径が1.0 mm以下の粒子が質量基準で10.3%であった。充填高さは381 mmで、充填容積は778 cm³で、充填密度で0.64 g/cm³であった。処理後のガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、Cl₂濃度は0.01体積ppm以下であった。

処理開始から380分経過後に処理後のガス中のCl₂濃度が上昇して塩素ガス検出器が作動した。充填物を取り出したところ、造粒物の粉化はなかったが著しい塩素臭気が認められた。また、この充填物を水に溶解したところ溶解しなかった。また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度73℃と著しい発熱が認められた。最低温度25℃であった。

さらに、この活性炭の外観は黒色のままであり、外観色からは反応の終了は確認できず、この活性炭の寿命の予測は目視ではできなかった。

〔例6〕

例1のガスの代わりに、標準状態（0℃、0.10 MPa）で、流量は毎分250 cm³とし、組成はBCl₃が5.0体積%、CCl₄が0.6体積%、Cl₂が10.0体積%、SiCl₄が0.6体積%、HClが4.8体積%、COCl₂が0.6体積%、F₂が2.7体積%、COF₂が0.6体積%、HFが4.8体積%、SiF₄が0.6体積%、NF₃が0.8体積%、HBrが4.8体積%、WF₆が0.6体積%、ClF₃が0.6体積%、N₂が62.9体積%の組成のガスを温度25℃、常圧下で底部から注入した以外は、例1と同様に試験を行った。本造粒物は実施例1で使用した物と同じ物である。充填高さは295 mmで、充填容積は602 cm³で、充填密度で0.83 g/cm³であった。

処理後のガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、Cl₂濃度は0

． 01体積ppm以下、その他窒素以外の BCl_3 、 CCl_4 、 SiCl_4 、 HCl 、 COCl_2 、 F_2 、 COF_2 、 HF 、 SiF_4 、 NF_3 、 HBr 、 WF_6 、 ClF_3 等はガスクロマトグラフ質量分析装置（パーキンエルマージャパン社製、ガスクロマトグラフ部分：オートシステムXL、質量分析部分：ターボマス）で確認したところいずれの成分も検出されなかった。

処理開始から271分経過後にガス中の Cl_2 濃度が上昇して塩素ガス検出器が作動した。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず塩素臭の発生はなかった。また、この充填物を水に溶解したところ活性炭以外はほとんど溶解し、これを濾過分離することにより固形廃棄物を削減できた。また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度44℃、最低温度22℃であった。

さらに、本造粒物は反応が進行するにつれて、被処理ガスの上流側から次第に灰色に変色し、変色が下流から2cmに達したときにガス検知器が作動し反応の終了が目視でも予測できた。

〔例7（比較例）〕

例6の造粒物の代わりに、添着活性炭（武田薬品工業社製、商品名：粒状白鷲XRC）を使用した以外は、例6と同様に試験を行った。本添着活性炭は比較例5で使用した物と同じ物である。充填高さは383mmで、充填容積は782 cm^3 で、充填密度で0.64 g/cm^3 であった。処理後のガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、 Cl_2 濃度は0.01体積ppm以下、その他窒素以外の BCl_3 、 CCl_4 、 SiCl_4 、 HCl 、 COCl_2 、 F_2 、 COF_2 、 HF 、 SiF_4 、 NF_3 、 HBr 、 WF_6 、 ClF_3 等はガスクロマトグラフ質量分析装置で例6と同様に確認したところいずれの成分も検出されなかった。

処理開始から175分経過後に処理後のガス中の Cl_2 濃度が上昇して塩素ガス検出器が作動した。充填物を取り出したところ、造粒物の粉化はなかったが著しい塩素臭気が認められた。また、この充填物を水に溶解したところ溶解しなかった。また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度76℃、最低温度25℃であった。

さらに、本造粒物の外観は黒色のままであり、外観色からは寿命の予測はでき

なかった。

〔例8〕

本造粒物の製造方法として、炭酸水素ナトリウムを9.5kgと活性炭を500gを混合した以外は例1に示した方法で架砕機まで通し粗粉碎して整粒物まで得た。次に、整粒された粒子を、内径200mmの金網ステンレス製の標準篩で目開き1.7mmと4.0mmを二段にセットして手で篩い分け、1.7mmと4.0mmの篩の間（1.7mmの篩の上）の粒子を採取し本造粒物とした。本造粒物の平均粒子径は2.0mmであった。粒子径が4mm以下の造粒品が質量基準で96.1%、粒子径が1.0mm以下の造粒品が質量基準で11.5%であった。この方法によって本造粒物2kgを製造した。

造粒物の粒子強度は、前述の硬度測定法と同様に測定した。すなわち得られた造粒物を0.5mm、1.0mm、1.5mm、2.0mm、2.8mmの目開きの篩で篩分け、各粒度の硬度を20個測定し平均値を求めた。ここで本造粒物の測定では、篩い分けの目開きを4.0mmを採用したため、最大の粒子が実施例1と比較すると大きくなるので2.8mmの目開きの篩を追加した。ここで、0.5～1.0mmの間の粒子は1N、1.0～1.5mmの間の粒子は5N、1.5～2.0mm間の粒子は16N、2.0～2.8mm間の粒子は37N、2.8mm以上の粒子は54Nであった。

次に、底面が通気性ガラス板で内径30mm、長さ300mmのガラス製反応管に充填物として本実施例で記載した前記本造粒物を200mmの高さに充填した。充填容積は141cm³となる。充填質量は154.6gであった。充填密度は1.09g/cm³となる。定容積での充填とした理由は、実際の半導体製造においてエッチング排ガス等の除害設備が定容積のカラムを使用することにより、定容積での値が実質的な除害剤カラムの寿命となるため、定容積での性能比較データを採取することとしたことによる。ここに標準状態（0℃、0.10MPa）で、流量が毎分424cm³、組成がC₁₂H_{2.4} 2.4体積%、BCl₃ 0.6体積%、N₂ 97.0体積%のガスを、温度25℃にて、常圧下で底部から注入した。処理後のガスの濃度を観測するために、リトマス試験紙を入れたガラス容器を充填ガラス製反応管のガス出口に設置した。

2 1

処理開始から 3 0 0 分経過後に本造粒物が破過してリトマス試験紙が変色した。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず塩素臭気の発生はほとんどなかった。また、この充填物を水に溶解したところ活性炭以外は溶解し、これを濾過分離することにより固形廃棄物を削減できた。

また、混合ガス処理中に充填層の中央の温度を、充填層のガラス壁外部で温度測定したところ、操作前は 1 6℃最高温度は 4 6℃あり後述の比較例 1 0 の 6 0℃と比べ大幅に低かった。

さらに、本造粒物は黒色であるが、反応が進行するにつれて、被処理ガスの上流側から次第に薄い灰色に変色し、変色が下流から 3 c m に達したときにリトマス試験紙が変色し、反応の終了が本造粒物の変色で目視でも予測できた。

〔例 9〕

本造粒物の製造方法として、実施例 8 と同様にして 1. 7 mm と 4. 0 mm の篩いの間（1. 7 mm の篩いの上）の粒子を 2. 0 k g 得た。これを再度、目開き 1. 7 mm と 4. 0 mm を二段にセットして手で篩い分け、1. 7 mm と 4. 0 mm の篩いの間（1. 7 mm の篩いの上）の粒子を採取し本造粒物とした。この操作は、二回篩い分けることで破碎しやすい造粒物を除去することと、造粒物の表面の出っ張りを除去して粉の発生を防止することを目的として実施した。本造粒物の平均粒子径は 2. 6 mm であった。粒子径が 4 mm 以下の造粒品が質量基準で 9 8. 9 %、粒子径が 1. 0 mm 以下の造粒品が質量基準で 1. 6 % であった。この方法によって本造粒物 1. 5 k g を製造した。造粒物の粒子強度は、実施例 8 と同じ方法で測定した。ここで、0. 5 ～ 1. 0 mm の間の粒子の平均硬度が 3 N、1. 0 ～ 1. 5 mm の間の粒子は 1 0 N、1. 5 ～ 2. 0 mm 間の粒子は 1 7 N、2. 0 ～ 2. 8 mm 間の粒子は 2 8 N、2. 8 mm 以上の粒子は 9 2 N であった。

次に、底面が通気性ガラス板で内径 3 0 mm、長さ 3 0 0 mm のガラス製反応管に充填物として本実施例で記載した前記本造粒物を 2 0 0 mm の高さに充填した。充填質量は 1 4 8. 5 g であった。充填密度は 1. 0 5 g / c m³ となる。実施例 8 と同じ条件で本ハロゲン系ガス方法を流した。処理後のガスの濃度を観測するために、実施例 8 と同じくリトマス試験紙を入れたガラス容器を充填ガラ

ス製反応管のガス出口に設置した。

処理開始から 3 4 9 分経過後に本造粒物が破過してリトマス試験紙が変色した。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず塩素臭気の発生はほとんどなかった。また、この充填物を水に溶解したところ活性炭以外は溶解し、これを濾過分離することにより固形廃棄物を削減できた。

また、混合ガス処理中に充填層の中央の温度を、充填層のガラス壁外部で温度測定したところ、操作前は 1 6℃最高温度は 4 8℃あり後述の比較例 1 0 の 6 0℃と比べ大幅に低かった。

さらに、本造粒物は黒色であるが、反応が進行するにつれて、被処理ガスの上流側から次第に薄い灰色に変色し、変色が下流から 1 c mに達したときにリトマス試験紙が変色し、反応の終了が本造粒物の変色で目視でも予測できた。

この結果より実施例 9 は実施例 8 よりさらに優れていることが分かる。これは二回の篩い分けで本造粒物の粒度分布がより狭くなり、充填層としたときの均一性が増加し、本ハロゲン系ガスがより均一に充填層を流れる事によって理論段数が増加したと、本発明者らは推測している。

〔例 1 0（比較例）〕

例 8 の造粒物の代わりに、添着活性炭（武田薬品工業社製、商品名：粒状白鷺 X R C）を使用した以外は、例 8 と同様に試験を行った。本添着活性炭は比較例 5 で使用した物と同じ物である。2 0 0 m mの高さに充填し、充填質量は 8 4. 7 gであった。充填密度は 0. 6 0 0 g / c m³となる。処理開始から 1 9 0 分経過後に本造粒物が破過してリトマス試験紙が変色した。また、混合ガス処理中に充填層の中央の温度を、充填層のガラス壁外部で温度測定したところ、操作前は 1 6℃最高温度は 6 0℃と高かった。

充填物を取り出したところ、造粒物の粉化はなかったが著しい塩素臭気が認められた。また、この充填物を水に溶解したところ溶解しなかった。

さらに、この活性炭の外観はほとんど黒色のままであり、外観色からは反応が終了した粒子部分を明確には確認できず、この活性炭の寿命の予測は目視ではできなかった。

産業上の利用可能性

本発明により、ハロゲン単体又はハロゲン化合物の除去剤として、使用時に粉化せず、除去能力がより高く、臭気の発生や発熱が少なく、反応の終了の確認容易な造粒物が得られる。また、本発明の造粒物は、従来の活性炭を使用する充填塔等にそのまま適用できる。

請求の範囲

1. 水分によってHF、HCl、HBr及びHIからなる群より選ばれる少なくとも1種を生成するハロゲン系ガスを含有するガスと、造粒物の全質量に対して60～99.9質量%の固体塩基と0.1～40質量%の炭素質材料を含有する造粒物とを、水の存在下に接触させてハロゲン系ガスを除去するハロゲン系ガスの除去方法。
2. 前記ハロゲン系ガスが、Cl₂、Br₂及びI₂からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のハロゲン系ガスの除去方法。
3. 前記炭素質材料が、平均細孔半径0.1～50nm、かつ、細孔容積0.05～4cm³/gの活性炭である請求項1又は2のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除去方法。
4. 前記固体塩基が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の、炭酸水素塩、炭酸塩、酸化物及び水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除去方法。
5. 前記固体塩基が、炭酸水素ナトリウム及び／又は炭酸水素カリウムである請求項4に記載のハロゲン系ガスの除去方法。
6. 前記造粒物が、無機酸化物よりなる多孔質体を0.1～10質量%含有する請求項1～5のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除去方法。
7. 前記多孔質体が、平均細孔半径0.1～50nm、かつ、細孔容積0.05～4cm³/gのシリカゲル及び／又はゼオライトである請求項6に記載のハロゲン系ガスの除去方法。
8. 前記造粒物が、粘土を0.1～10質量%含有する請求項1～7に記載のハロゲン系ガスの除去方法。
9. 前記造粒物が、充填密度が0.7g/cm³以上である請求項1～8に記載のハロゲン系ガスの除去方法。
10. 前記造粒物は、粒子径1.0mm以上1.5mm未満の造粒物の平均硬度が0.5N以上、または、粒子径1.5mm以上2.0mm未満の造粒物の平均硬度が1N以上、または、粒子径2.0mm以上の造粒物の平均硬度が5N

25

以上である、請求項1～9に記載のハロゲン系ガスの除去方法。

11. 前記造粒物が、粒子径が1.0 mm以下の造粒物が質量基準で10%以下である請求項1～10に記載のハロゲン系ガスの除去方法。
12. 請求項1～11のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除去方法によりハロゲン系ガスを除去する半導体の製造方法。
13. 造粒物の活性炭が水分によってHF、HCl、HBr及びHIからなる群より選ばれる少なくとも1種を生成するハロゲン系ガスと反応することによって造粒物が失色することを特徴とするハロゲン系ガスの除去剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D53/68, B01J20/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D53/68, B01J20/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X /P, A	JP 2002-143640 A (Sanwa Kemikaru Kabushiki Kaisha, Asahi Glass Co., Ltd.), 21 May, 2002 (21.05.02), Full text; particularly, Claims; page 2, column 2, Par. No. [0007]; page 3, column 4, Par. Nos. [0017] to [0019]; page 4, column 6, Par. No. [0028] & EP 1205230 A1 & US 2002/68032 A1	1-2, 4-7, 10-12 /3, 8-9, 13
X /A	JP 10-277363 A (Dowa Mining Co., Ltd., Dowa Iron Powder Co., Ltd., Showa Denko Kabushiki Kaisha), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims; page 3, column 3, Par. Nos. [0010] to [0014]; page 4, column 6, Par. Nos. [0020] to [0023] (Family: none)	1, 4, 12-13 /2-3, 5-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 January, 2003 (10.01.03)

Date of mailing of the international search report
28 January, 2003 (28.01.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10614

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1063001 A1 (JAPAN PIONICS CO., LTD.), 27 December, 2001 (27.12.01), Full text; particularly, Claims 1 to 8, 12 to 15; page 2, Par. No. [0001] & JP 2000-157836 A Full text; particularly, Claims 1 to 4, 8 to 11; page 2, column 2, Par. No. [0001] & CN 1286644 A & KR 2001086217 A & US 6325841 B1 & WO 00/16881 A1	1-13
A	JP 4-187211 A (Ebara Infiruko Kabushiki Kaisha), 03 July, 1992 (03.07.92), Page 4, lower left column, line 6 to lower right column, line 10; Fig. 1 (Family: none)	1-13
A	JP 62-121621 A (Ube Industries, Ltd.), 02 June, 1987 (02.06.87), Claims; page 3, upper left column, lines 6 to 20 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B01D53/68, B01J20/20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B01D53/68, B01J20/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-2002 日本国登録実用新案公報 1994-2002 日本国実用新案登録公報 1996-2002		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX / PA	JP 2002-143640 A (サンワケミカル株式会社、旭硝子株式会社) 2002.05.21, 全文, 特に, 【特許請求の範囲】 , 第2頁第2欄段落【0007】 , 第3頁第4欄段落【0017】 - 【0019】 , 第4頁第6欄段落【0028】 参照 &EP 1205230 A1 &US 2002/68032 A1	1-2, 4-7, 10-12 /3, 8-9, 13
X / A	JP 10-277363 A (同和鉱業株式会社、同和鉄粉工業株式会社、昭和電工株式会社) 1998.10.20,	1, 4, 12-13 /2-3, 5-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	10.01.03	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 慶子 電話番号 03-3581-1101 内線 6426

28.01.03

4Q 8014

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	特許請求の範囲, 第3頁第3欄段落【0010】 - 【0014】, 第4頁 第6欄段落【0020】 - 【0023】 (ファミリーなし)	
A	EP 1 0 6 3 0 0 1 A 1 (JAPAN PIONICS CO., LTD) 2001. 12. 27, 全文, 特に, Claims 1-8, 12-15, 第2頁paragraph【0001】 & JP 2 0 0 0 - 1 5 7 8 3 6 A, 全文, 特に, 【請求項1】 - 【請求項4】 【請求項8】 - 【請求項11】, 第2頁第2欄段落【0001】 & CN 1 2 8 6 6 4 4 A & KR 2 0 0 1 0 8 6 2 1 7 A & US 6 3 2 5 8 4 1 B 1 & WO 0 0 / 1 6 8 8 1 A 1	1-13
A	JP 4 - 1 8 7 2 1 1 A (荏原インフィルコ株式会社) 1992. 07. 03, 第4頁左下欄第6行 - 右下欄第10行, 第1図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 6 2 - 1 2 1 6 2 1 A (宇部興産株式会社) 1987. 06. 02, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第6行 - 第20行 (ファミリーなし)	1-13

DERWENT-ACC-NO: 2003-421301**DERWENT-WEEK:** 200845*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Gas containing halogen removal method
involves contacting gas containing
hydrogen halides with water containing
granules of sodium hydrogen carbonate
and activated carbon based on total
mass of granules

INVENTOR: ARIMA H; ARIMA T ; HIRANO H ; MORI Y**PATENT-ASSIGNEE:** ASAHI GLASS CO LTD[ASAG]**PRIORITY-DATA:** 2001JP-315405 (October 12, 2001)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
WO 03033115 A1	April 24, 2003	JA
EP 1440724 A1	July 28, 2004	EN
AU 2002338180 A1	April 28, 2003	EN
KR 2004049860 A	June 12, 2004	KO
US 20040258596 A1	December 23, 2004	EN
JP 2003535906 X	February 3, 2005	JA
CN 1568219 A	January 19, 2005	ZH
US 7306775 B2	December 11, 2007	EN
CN 100344345 C	October 24, 2007	ZH
JP 4111137 B2	July 2, 2008	JA

DESIGNATED-STATES : AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY
 BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ
 EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID
 IL IN IS JP KE KG KR KZ LC LK LR LS
 LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO
 NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG S I
 SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ
 VC VN YU ZA ZM ZW AT BE BG CH CY CZ
 DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR IE
 IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE
 SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW AL AT BE BG
 CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE
 IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI
 S K TR

APPLICATION-DATA :

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO2003033115A1	N/A	2002WO- JP10614	October 11, 2002
AU2002338180A1	N/A	2002AU- 338180	October 11, 2002
CN 1568219A	N/A	2002CN- 819956	October 11, 2002
CN 100344345C	N/A	2002CN- 819956	October 11, 2002
EP 1440724A1	N/A	2002EP- 772993	October 11, 2002
EP 1440724A1	N/A	2002WO- JP10614	October 11, 2002
JP2003535906X	N/A	2002WO- JP10614	October 11, 2002
JP 4111137B2	N/A	2002WO- JP10614	October 11, 2002
JP2003535906X	N/A	2003JP- 535906	October 11, 2002
JP 4111137B2	N/A	2003JP- 535906	October 11, 2002

KR2004049860A	N/A	2004KR- 705090	April 7, 2004
US20040258596A1	N/A	2004US- 821899	April 12, 2004
US 7306775B2	Based on	2004US- 821899	April 12, 2004

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	B01D53/68 20060101
CIPS	B01D53/04 20060101
CIPS	B01D53/68 20060101
CIPS	B01D53/80 20060101
CIPS	B01J20/04 20060101
CIPS	B01J20/10 20060101
CIPS	B01J20/12 20060101
CIPS	B01J20/18 20060101
CIPS	B01J20/20 20060101
CIPS	B01J20/20 20060101
CIPS	H01L21/205 20060101
CIPS	H01L21/3065 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 03033115 A1**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - The gas containing halogen selected from the group consisting of hydrogen fluoride (HF), hydrogen chloride (HC), hydrogen bromide (HBr) and hydrogen iodide (HI) is contacted with water having granules containing sodium hydrogen carbonate and activated carbon having specific pore radius and pore volume

based on the total mass of granules in water.

USE - For removing gas containing hydrogen selected from group of hydrogen fluoride, hydrogen chloride, hydrogen bromide, hydrogen iodide.

ADVANTAGE - Suppresses generation of heat by absorbent, reduces generation of odor by absorbents and solid waste, judges completion of reaction easily and exhibits improved capability for treating hydrogen gas.

TITLE-TERMS: GAS CONTAIN HALOGEN REMOVE METHOD CONTACT
HYDROGEN WATER GRANULE SODIUM CARBONATE
ACTIVATE CARBON BASED TOTAL MASS

DERWENT-CLASS: E36 J01

CPI-CODES: E11-Q02; E31-N04C; E33-D; J01-E02B;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code C035 C100 C101 C730
C800 C801 C804 C805 C806 C807 M411
M750 N163 Q431 Q436 Q439 Specific
Compounds R01889 Registry Numbers 62

Chemical Indexing M3 *02*
Fragmentation Code C053 C100 C101 C730
C800 C801 C804 C805 C806 C807 M411
M750 N163 Q431 Q436 Q439 Specific
Compounds R01888 Registry Numbers 69

Chemical Indexing M3 *03*
Fragmentation Code C009 C100 C101 C730
C800 C801 C804 C805 C806 C807 M411
M750 N163 Q431 Q436 Q439 Specific
Compounds R01712 Registry Numbers 219

Chemical Indexing M3 *04*
Fragmentation Code C017 C100 C101 C730
C800 C801 C804 C805 C806 C807 M411

M750 N163 Q431 Q436 Q439 Specific
Compounds R01704 Registry Numbers 9

Chemical Indexing M3 *05*
Fragmentation Code A111 A940 C101 C106
C108 C530 C730 C801 C802 C805 C807
M411 M782 N163 Q431 Q436 Q439 Q508
R024 R032 R044 Specific Compounds
R01151 Registry Numbers 107317

Chemical Indexing M3 *06*
Fragmentation Code C106 C810 M411 M782
N163 Q431 Q436 Q439 Q508 R024 R032
R044 Specific Compounds R01669 R05085
Registry Numbers 2211

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- ; 1151U ; 1669U ;
NUMBERS: 1704U ; 1712U ; 1888U ;
1889U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2003-110952